

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11057461 A

(43) Date of publication of application: 02 . 03 . 99

(51) Int. Cl

B01J 20/04  
B01J 20/06  
B01J 20/26  
B01J 31/06

(21) Application number: 09227083

(22) Date of filing: 08 . 08 . 97

(71) Applicant: KANSAI SHIN GIJUTSU  
KENKYUSHO:KK

(72) Inventor: TANIGAWA KENICHI  
NAKAZONO YUTAKA  
FUKUZAKI EIICHIRO

(54) PRODUCTION OF ORGANIC-INORGANIC  
COMPOSITE BODY HAVING MOLECULE  
IDENTIFYING FUNCTION AND METHOD FOR  
USING THE COMPOSITE BODY

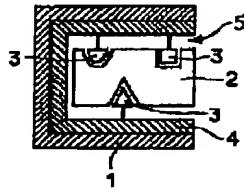
molecule by heating or light radiation and converting  
the metal oxide gel to be amorphous or crystallized.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic-inorganic composite body having high heat resistance and organic solvent resistance, molecule identifying function, stable cavity, and excellent turning over property.

SOLUTION: This composite body comprises organic polymer 34 having one kind or two or more kinds of functional groups 3 inter-reactive with a mold molecule 2 and bonded with the surface of a matrix 1 of a metal oxide and has a structure in which a cavity 5 to identify the die molecule is formed in the organic polymer side. The organic-inorganic composite body is obtained by polymerizing one kind or two or more kinds of organic monomers having functional groups inter-reactive with the die molecule in the presence of the die molecule such as the analog and the analog in the transition state of a substrate and a reaction intermediate and at the same time producing a metal oxide gel by hydrolyzing and polymerizing one kind or two or more kinds of metal alkoxides and gelling the resultant material and after that, removing the die



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-57461

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 J 20/04  
20/06  
20/26  
31/06

識別記号

F I  
B 0 1 J 20/04 C  
20/06 C  
20/26 Z  
31/06 M

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-227083

(22)出願日 平成9年(1997)8月8日

(71)出願人 591112245  
株式会社関西新技術研究所  
大阪府大阪市中央区平野町4-1-2

(72)発明者 谷川 健一  
京都市下京区中堂寺南町17 株式会社関西  
新技術研究所内

(72)発明者 中薗 豊  
京都市下京区中堂寺南町17 株式会社関西  
新技術研究所内

(72)発明者 福▲崎▼ 英一郎  
大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学内

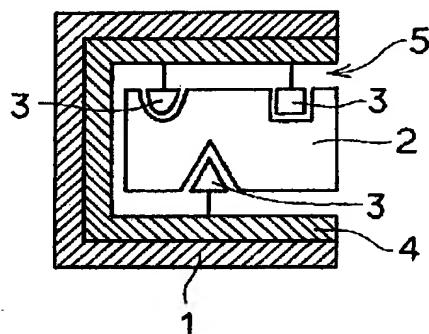
(74)代理人 弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 分子認識能を有する有機・無機複合体ならびにその製造方法および使用方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性および耐有機溶剤性に優れ、分子認識能を有するキャビティが安定であり、ターンオーバーも高い有機・無機複合体を提供する。

【解決手段】 金属酸化物のマトリックス1の表面に、鑄型分子2に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基3を有する有機ポリマー4が結合され、有機ポリマー側に鑄型分子を認識するキャビティ5が形成された構造を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物のマトリックスの表面に、鑄型分子に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基を有する有機ポリマーが結合され、その有機ポリマー側に、前記鑄型分子を認識するキャビティが形成された、分子認識能を有する有機・無機複合体。

【請求項2】 鑄型分子の存在下において、その鑄型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上の有機モノマーを重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、前記鑄型分子を取り除き、前記金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることを特徴とする、分子認識能を有する有機・無機複合体の製造方法。

【請求項3】 金属酸化物のマトリックスの表面に、鑄型分子に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の有機官能基が結合され、前記鑄型分子を認識するキャビティが形成された、分子認識能を有する有機・無機複合体。

【請求項4】 鑄型分子の存在下において、その鑄型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上のカップリング剤を加水分解・重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、前記鑄型分子を取り除き、前記金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることを特徴とする、分子認識能を有する有機・無機複合体の製造方法。

【請求項5】 無制御で行うと多数の副生成物を生じる反応において、選択性触媒として、有機反応基質を鑄型分子とした請求項1または請求項3記載の有機・無機複合体を反応系に添加し、前記反応の制御を行うことを特徴とする、分子認識能を有する有機・無機複合体の使用方法。

【請求項6】 有機分離基質を鑄型分子とした請求項1または請求項3記載の有機・無機複合体を分離用担体として用いることを特徴とする、分子認識能を有する有機・無機複合体の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、表面に有機化合物を認識するキャビティが形成され分子認識能を有する有機・無機複合体（有機・無機ハイブリッド）、ならびに、その有機・無機複合体を製造する製造方法、および、その有機・無機複合体を、制御が困難である反応を制御する触媒として使用し、また、分離が困難である化合物の分離用担体として使用する使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 多くの化学的物質は触媒を使用して調製される。その中でも、酵素、すなわち生物学的触媒は、温和な条件で作用し高い活性と選択性を有する。産業上

利用される触媒には、高い活性を有するものは多いが、選択性の面で満足できるものは少ない。酵素の持つ高い特異性は、酵素内における活性部位の空間的構造によつてもたらされると考えられており、酵素を模した人工触媒の開発は古くから試みられている。例えば、基質を包接することができるホスト化合物をスクリーニングし、それを用いて反応の制御を試みた例は多い。

【0003】 ところが、上記方法は、すべての基質に対して適当なホスト化合物が見付かる可能性は非常に低

く、一般性の無い方法であった。近年、反応遷移状態類似体（アナログ）を抗原として誘起した抗体を用いて反応を行う、いわゆる抗体酵素が開発された（例えばサイエンス（Science）vol. 252, 4618, (1991) 参照）が、その抗体酵素は、非常に高コストである上に、すべての有機反応に適応することができる訳ではない。また、反応遷移状態を安定化させてしまうためにターンオーバーが非常に少なく、触媒として実用化することができるものではなかった。

【0004】 そこで近年、モレキュラーインプリントングの手法を用いて、反応遷移状態類似体を認識するホストポリマーを作製し、上記と同様の理論で反応を触媒する試みがなされている。そして、ホストポリマーとして、例えば特表平6-510474号公報に開示されているように有機ポリマーを用いる方法と、例えば特開平6-320012号公報に開示されているように無機ポリマーを用いる方法とが公知である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、有機ポリマーを用いる方法は、ホストポリマーの耐熱性が低く、また、耐有機溶剤性も低い。また、ホストポリマーにおいて分子認識能を有するキャビティが不安定である、といった問題点がある。一方、無機ポリマーを用いる方法は、現在のところ上記欠点を克服した方法であるが、この方法も反応遷移状態を安定化させるといった理論に基づくために、ターンオーバーが低いといった致命的な欠点を有している。

【0006】 この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性および耐有機溶剤性に優れ、分子認識能を有するキャビティが安定であり、ターンオーバーも高い、分子認識能を有する有機・無機複合体を提供すること、ならびに、そのような有機・無機複合体の製造方法を提供すること、および、そのような有機・無機複合体の使用方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明では、金属酸化物のマトリックスの表面に、鑄型分子（ゲスト分子）に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基を有する有機ポリマーを結合させ、その有機ポリマー側に、前記鑄型分子を認識するキャビティを形成して、分子認識能を有する有機・無機複合体を構成し

た。

【0008】請求項2に係る発明は、分子認識能を有する有機・無機複合体の製造方法において、鋳型分子の存在において、その鋳型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上の有機モノマーを重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、前記鋳型分子を取り除き、前記金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることを特徴とする。

【0009】請求項3に係る発明では、金属酸化物のマトリックスの表面に、鋳型分子（ゲスト分子）に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の有機官能基を結合させ、前記鋳型分子を認識するキャビティを形成して、分子認識能を有する有機・無機複合体を構成した。

【0010】請求項4に係る発明は、分子認識能を有する有機・無機複合体の製造方法において、鋳型分子の存在において、その鋳型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上のカップリング剤を加水分解・重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、前記鋳型分子を取り除き、前記金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることを特徴とする。

【0011】請求項5に係る発明は、分子認識能を有する有機・無機複合体の使用方法において、無制御で行うと多数の副生成物を生じる反応において、選択性触媒として、有機反応基質を鋳型分子とした請求項1または請求項3記載の有機・無機複合体を反応系に添加し、前記反応の制御を行うことを特徴とする。

【0012】請求項6に係る発明は、分子認識能を有する有機・無機複合体の使用方法において、有機分離基質を鋳型分子とした請求項1または請求項3記載の有機・無機複合体を分離用担体として用いることを特徴とする。

【0013】請求項1に係る発明の有機・無機複合体では、鋳型分子に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基を有し金属酸化物のマトリックスの表面に結合された有機ポリマーの表面に形成されたキャビティにより、鋳型分子が認識されるので、この有機・無機複合体は、鋳型分子に有機反応基質を用いることにより選択性触媒として利用され、また、鋳型分子に有機分離基質を用いることにより分離用担体として利用される。そして、この有機・無機複合体は、表面にキャビティを有する有機ポリマーが無機マトリックスの表面に水素結合等によって結合された構造を有するので、有機ポリマーを用いたホストポリマーに比べて、耐熱性および耐有機溶剤性に優れ、分子認識能を有するキャビティが安定であり、また、無機ポリマーを用いたものに比べて、ターンオーバーが高い。

【0014】請求項2に係る発明の製造方法によれば、請求項1に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体が得られる。

【0015】請求項3に係る発明の有機・無機複合体では、鋳型分子に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の有機官能基が表面に結合された金属酸化物のマトリックスの表面に形成されたキャビティにより、鋳型分子が認識されるので、この有機・無機複合体は、鋳型分子に有機反応基質を用いることにより選択性触媒として利用され、また、鋳型分子に有機分離基質を用いることにより分離用担体として利用される。そして、この有機・無機複合体は、有機官能基が無機マトリックスの表面に結合された構造を有するので、有機ポリマーを用いたホストポリマーに比べて、耐熱性および耐有機溶剤性に優れ、分子認識能を有するキャビティが安定であり、また、無機ポリマーを用いたものに比べて、ターンオーバーが高い。

【0016】請求項4に係る発明の製造方法によれば、請求項3に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体が得られる。

【0017】請求項5に係る発明の使用方法によると、選択性触媒として有機・無機複合体が反応系に添加されることにより、副生成物を生じる反応が抑制されて、所望の反応だけが選択的に促進されて、所望の反応生成物が高収率で得られる。

【0018】請求項6に係る発明の使用方法によると、有機・無機複合体からなる分離用担体により、所望の有機基質が分離される。

【0019】  
30 【発明の実施の形態】以下、この発明の好適な実施形態について説明する。

【0020】請求項1に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体は、図1に模式的に部分拡大図を示すように、金属酸化物のマトリックス1の表面に、鋳型分子（ゲスト分子）2に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基3を有する有機ポリマー4が結合され、有機ポリマー4側の表面に、鋳型分子2を認識するキャビティ5が形成された構造を有する。そして、この有機・無機複合体は、基質や反応中間体の類似体、遷移状態類似体などの鋳型分子の存在下において、その鋳型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上の有機モノマーを重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、加熱処理、光照射等により、鋳型分子を取り除き、金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることにより得られる。この製造の際、金属酸化物のマトリックス1と有機ポリマー4との結合を強固にするために、カップリング剤として、少なくとも1個のアルコキシル基が、有機ポリマーとの化学結合が可能である他の官能基

に置換された金属アルコキシドを使用するようにしてもよい。

【0021】また、請求項3に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体は、図2に模式的に部分拡大図を示すように、金属酸化物のマトリックス6の表面に、鋳型分子(ゲスト分子)7に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の有機官能基8が結合され、鋳型分子7を認識するキャビティ9が表面に形成された構造を有する。そして、この有機・無機複合体は、基質や反応中間体の類似体、遷移状態類似体などの鋳型分子の存在下において、その鋳型分子に対し相互作用可能な官能基を有する1種もしくは2種以上のカップリング剤を加水分解・重合させるとともに、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解・重合させた後ゲル化させて金属酸化物ゲルを調製し、その後に、加熱処理、光照射等により、鋳型分子を取り除き、金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させることにより得られる。この製造の際、カップリング剤と金属アルコキシドとを混合し、その混合物を加水分解・重合せることにより得られる。また、カップリング剤のみを加水分解・重合させても、同等の分子認識能を有する有機・無機複合体が得られる。

【0022】マトリックスを形成する金属酸化物としては、その目的や用途に応じて種々のものが使用され得るが、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3から第6周期までの第4B族元素および第5族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の1種の金属酸化物、あるいは、2種以上の金属酸化物の組合せを使用することができ、特に限定されない。最も一般的には、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、チタニア(TiO<sub>2</sub>)、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、およびそれらの複合酸化物が使用される。

【0023】また、有機ポリマーを生成するための有機モノマーとしては、その種類は特に限定されないが、ビニル系モノマー、例えばアクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類、ビニルピロリドン類などを使用することができる。

【0024】カップリング剤としては、少なくとも1個のアルコキシル基が他の官能基に置換された金属アルコキシドが使用される。官能基としては、アルキル、アリール、ビニル、カルボキシアルキル、アルコキシカルボニルアルキル、アミノアルキル、エポキシアルキル、ハロゲン化アルキル、メルカプトアルキル、ヒドロキシアルキルなどであり、これらの官能基を有する金属アルコキシドが用いられるが、特に限定されない。具体的には、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシ

ラン等のビニル系シランカップリング剤、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ系シランカップリング剤、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロル系シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミノ等のケチミン系シランカップリング剤、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のカチオン系シランカップリング剤や、このほか、クロム系カップリング剤、有機チタン系カップリング剤、有機リン酸系カップリング剤などが使用される。

【0025】鋳型分子としては、糖、ペプチド、核酸、多糖、タンパク質、脂質等の生体分子を始めとして、すべての有機化合物を鋳型分子とすることができる。また、ゾルーゲル法に用いる金属アルコキシドとしては、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3から第6周期までの第4B族元素および第5族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の1種の金属アルコキシド、あるいは、2種以上の金属アルコキシドの組合せを使用することができ、特に限定されない。また、前記元素の、2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせて使用することも可能である。

【0026】2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより得られる錯塩としての複合アルコキシドが用いられる。例えば、BaTi(O<sub>2</sub>R)<sub>6</sub>、SrTi(OR)<sub>6</sub>、BaZr(OR)<sub>6</sub>、SrZr(OR)<sub>6</sub>、LiNb(OR)<sub>6</sub>、LiTa(OR)<sub>6</sub>および、これらの組合せ、LiVO(OR)<sub>4</sub>、Mg

$A_1, (OR)_n$ などがある。また、 $(RO)_nSiOA_1(OR')_n$ 、 $(RO)_nSiOTi(OR')_n$ 、 $(RO)_nSiOZr(OR')_n$ 、 $(RO)_nSiOB(OR')_n$ 、 $(RO)_nSiONb(OR')_n$ 、 $(RO)_nSiOTA(OR')_n$ などのシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物も用いられる。ここで、RおよびR'は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる化合物が用いられる。

【0027】金属アルコキシドのアルコキシル基の炭素数は特に限定されないが、含有酸素物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さなどからは炭素数1～4がより好ましい。

【0028】また、使用される溶剤としては、金属アルコキシド原料および加水分解に用いる水がそれぞれ可溶であって、水を添加する温度で凝固しないものであれば、单一溶剤でも混合溶剤でもよく、特に限定されない。例えば、極性溶剤と非極性溶剤との組合せでも構わない。水を添加する温度域での粘度、除去の容易さなどからは、炭素数1～3のアルコールであるメタノール、エタノール、プロパノールが特に好ましい。

【0029】水の添加量は、金属アルコキシドにおける金属元素の種類やアルコキシル基の種類によって異なるため、特定することはできない。また、金属元素の種類によってはゾルの最適安定pH値が異なるので、触媒として酸または塩基が適宜併用される。使用する触媒は特に限定されないが、高純度材料を得るためにには、金属成分を含まない化合物が好ましい。例えば、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸などの鉛酸、炭酸、ほう酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸が用いられる。また、塩基としては、アンモニア、アミン類などが用いられる。

【0030】得られた金属酸化物前駆体ゾルは、その成形方法の違いにより、バルク、ファイバ、薄膜など、様々な形態のゲルとすることが可能である。特に、金属酸化物ゲルの薄膜を形成して、機能性金属酸化物の薄膜を形成する場合に、この発明に係る製造方法は有効である。

【0031】ゲルの成形方法は特に限定されず、一般にゾル液を用いた成形方法として実施可能な方法であればよい。例えば、バルク体は、ゲル化に必要である量の水を金属アルコキシドに添加した後、容器中にキャストし、室温または使用した溶剤の沸点以下の温度で放置することにより得られる。また、ファイバ体は、金属アルコキシドに水を添加した後、溶剤を部分的に除去して粘度の調整を行ってから、高粘度のゾルを曳糸（紡糸）することにより得られる。薄膜は、ゾル液を、成膜したい

基体上に塗布することにより得られる。塗布の方法として、ディップコート、スピンドルコート、フローコートなど、一般に実施されている方法を利用することができます。

【0032】金属酸化物前駆体ゾルから得られた金属酸化物ゲルの成形体は、加熱処理、紫外光等の光照射など、目的に応じた処理を施すことにより、機能性酸化物成形体となる。

【0033】図1に示したような構造を有する有機・無機複合体の製造方法についてより具体的に説明すると、まず、反応中間体の類似体、遷移状態類似体などの鋳型分子および1種もしくは2種以上の有機モノマーを溶剤に溶かし、重合開始剤または触媒を加えて混合し、その混合溶液を不活性ガス雰囲気下において所定時間だけ加熱することにより、有機ポリマー溶液を得る。次に、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドに水および触媒を加えて調製した溶液を、室温で有機ポリマー溶液に滴下し、加水分解・重合を進め、ゲル化させて金属酸化物ゲルとし、その後に、加熱処理、光照射等により、金属酸化物ゲルから鋳型分子を取り除き、金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させる。これにより、金属酸化物のマトリックス1の表面に、鋳型分子2に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の官能基3を有する有機ポリマー4が結合され、有機ポリマー4側の表面に、鋳型分子2を認識するキャビティ5が形成された構造を有する有機・無機複合体が得られる。この製造の際、金属酸化物のマトリックス1と有機ポリマー4との結合を強固にするため、カップリング剤を有機モノマー溶液または金属アルコキシド溶液に加えるようにしてもよい。

【0034】また、有機モノマーと金属アルコキシドとを一緒に溶剤に溶かし、カップリング剤、重合開始剤、触媒および水を加えて、一度に反応を進めることも可能である。

【0035】有機モノマーをラジカル重合させる場合、重合開始剤を加えることが多いが、重合開始剤を加えずに加熱したり、紫外線あるいは放射線を照射しても、有機モノマーのラジカル重合は起こる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化第三ブチル、第三ブチルヒドロペルオキシド、過硫酸カリウム等の過酸化物、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物、過酸化水素と第一鉄塩、過硫酸塩と第一鉄塩、過酸化ベンゾイルとジメチルアニリン等のレドックスなどが使用される。

【0036】また、有機モノマーをカチオン重合させる場合、触媒としては、硫酸、リン酸、過塩素酸のようなプロトン酸、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズのようなルイス酸、あるいは、ヨウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートのようにカチオンを生成しやすい物質が用いられる。

【0037】有機モノマーをアニオン重合させる場合には、触媒として、水のように弱い塩基、苛性アルカリ、ナトリウムアミド、アルコキシド、アルカリ金属、グリニヤール試薬等の金属有機化合物などが用いられる。

【0038】また、図2に示したような構造を有する有機・無機複合体の製造方法についてより具体的に説明すると、まず、反応中間体の類似体、遷移状態類似体などの鋳型分子および1種もしくは2種以上のカップリング剤を溶剤に溶かし、加水分解・重合させた溶液を得る。次に、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドに水および触媒を加えて調製した溶液を、室温で前記溶液に滴下し、加水分解・重合を進め、ゲル化させて金属酸化物ゲルとし、その後に、加熱処理、光照射等により、金属酸化物ゲルから鋳型分子を取り除き、金属酸化物ゲルを非晶質化または結晶化させる。これにより、金属酸化物のマトリックス6の表面に、鋳型分子7に対し相互作用可能な1種もしくは2種以上の有機官能基8が結合され、鋳型分子7を認識するキャビティ9が形成された構造を有する有機・無機複合体が得られる。この製造の際、カップリング剤と金属アルコキシドと一緒に溶剤に溶かし、一度に加水分解・重合させるようにしてもよい。また、カップリング剤を溶剤に溶かし、加水分解・重合させるだけでもよい。

【0039】上記したようにして得られた金属酸化物バーグ、金属酸化物薄膜あるいは金属酸化物ファイバは、均質であるとともに、大きな表面積を有し、反応系へ添加した際、高効率に触媒作用を示すことができる。

【0040】この発明に係る有機・無機複合体を触媒として用いる場合、それによって制御する反応は特に限定されないが、基質に反応個所が多く、かつ、多基質反応で制御が困難である有機反応に対して特に有効である。具体的には、アルドール反応、クライゼン反応などの、エノラートアニオンを経由する反応、ルイス酸触媒による芳香族化合物のカップリング反応、ラジカルを活性種とするカップリング反応などがあげられるが、特に限定されない。

【0041】また、この発明に係る有機・無機複合体を\*

\* 分離用担体として用いる例を示すと、得られた有機・無機複合体を粉碎してカラムに充填し、HPLC用担体として用いたり、有機・無機複合体を薄膜に成形し、機能性分離膜として用いたり、有機・無機複合体を多孔質体に成形し、吸着用担体として用いたりするなどである。

#### 【0042】

【発明の効果】請求項1および請求項3に係る各発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体は、耐熱性および耐有機溶剤性に優れ、分子認識能を有するキャビティが安定であり、ターンオーバーも高く、選択性触媒や分離用担体として有効に利用される。

【0043】請求項2および請求項4に係る各発明の製造方法によると、請求項1および請求項3に係る各発明の有機・無機複合体がそれぞれ得られる。

【0044】請求項5に係る発明の使用方法によると、有機・無機複合体からなる選択性触媒により反応が制御されて、副生成物を生じる反応を抑制し、所望の反応だけを選択的に促進して、所望の反応生成物を高収率で得ることができる。

【0045】請求項6に係る発明の使用方法によると、有機・無機複合体からなる分離用担体により、所望の有機基質を効果的に分離することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

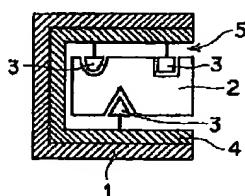
【図1】請求項1に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体の構造を説明するための模式的部分拡大図である。

【図2】請求項3に係る発明の、分子認識能を有する有機・無機複合体の構造を説明するための模式的部分拡大図である。

#### 【符号の説明】

- 1、6 金属酸化物のマトリックス
- 2、7 鋳型分子
- 3 官能基
- 4 有機ポリマー
- 5 キャビティ
- 8 有機官能基

【図1】



【図2】

